1883

Antoine



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1883 — N° 7

ANHYDRIDES
ET
ANHYDRIDES MIXTES
DE
L'ACIDE ACÉTIQUE ET DES ACIDES ACÉTIQUES CHLORÉS

THÈSE

Présentée et soutenue pour obtenir le grade de pharmacien de Première classe

Le vendredi 10 août 1883

PAR

HENRI ANTHOINE

Ancien interne. — Lauréat des Hôpitaux,

Accessit 1880, Médaille d'argent 1882.

Né à Wasselonne (Bas-Rhin), le 19 novembre 1856.



MM. JUNGFLEISCH, *Président.*
BOURGOIN, *Professeur.*
VILLIERS, *Agrégé.*

PARIS

LIBRAIRIE COTILLON

F. PICHON, SUCCESSEUR, IMPRIMEUR-ÉDITEUR,

Libraire du Conseil d'Etat et de la Société de législation comparée.

24, RUE SOUFFLOT, 24.

1883

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1883 — N° 7

ANHYDRIDES ET ANHYDRIDES MIXTES DE L'ACIDE ACÉTIQUE ET DES ACIDES ACÉTIQUES CHLORÉS

THÈSE

Présentée et soutenue pour obtenir le grade de pharmacien de Première classe

Le vendredi 10 août 1883.

PAR

Henri ANTHOINE

Ancien interne. — Lauréat des Hôpitaux,
Accessit 1880, Médaille d'argent 1882.
Né à Wasselonne (Bas-Rhin), le 19 novembre 1856.

MM. JUNGFLEISCH, *Président.*
BOURGOIN, *Professeur.*
VILLIERS, *Agrégé.*

PARIS

LIBRAIRIE COTILLON

F. PICHON, SUCCESSEUR, IMPRIMEUR-ÉDITEUR,

Libraire du Conseil d'Etat et de la Société de législation comparée,

24, RUE SOUFFLOT, 24.

1883

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

M. Chatin, Directeur.

ADMINISTRATEURS:

MM. Chatin, Directeur.
Milne-Edwards, Professeur.
Planchon, Professeur.

PROFESSEURS.....

MM. Chatin.........	Botanique.
Milne-Edwards.	Zoologie.
Planchon......	Histoire naturelle des médicaments.
Bouis..........	Toxicologie.
Baudrimont....	Pharmacie chimique.
Riche.........	Chimie inorganique.
Le Roux......	Physique.
Jungfleisch....	Chimie organique.
Bourgoin......	Pharmacie galénique.
Marchand.....	Cryptogamie.
Bouchardat...	Hydrologie et Minéralogie.

COURS COMPLÉMENTAIRE :

M. Prunier, Chimie analytique.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. Berthelot.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

MM. J. Chatin.
Beauregard.
Chastaing.
Prunier.

MM. Quesneville.
Villiers.
Moissan.

M. MADOULÉ, *Secrétaire.*

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A M. le Professeur JUNGFLEISCH

Professeur de Chimie organique à l'École supérieure de Pharmacie,
Membre de l'Académie de Médecine
et du Conseil d'Hygiène et de Salubrité du département de la Seine.

A Monsieur PARRAND

Pharmacien à Montbéliard,

Témoignage de reconnaissance de son ancien élève.

ANHYDRIDES ET ANHYDRIDES MIXTES

DE L'ACIDE ACÉTIQUE

ET DES ACIDES ACÉTIQUES CHLORÉS

INTRODUCTION.

L'union de deux composés engendrant simultanément une substance complexe et une molécule d'eau, telle est la forme la plus ordinaire des réactions de la chimie organique, telle est du moins la forme commune aux réactions qui produisent les éthers composés, les éthers mixtes, les ammoniaques composées, les amides, les anhydrides, etc., telle est aussi la forme des actions réciproques des acides sur les oxydes métalliques hydratés doués de propriétés basiques.

Parmi les réactions qui rentrent ainsi dans un cadre commun, du nombre des moins étudiées, jusqu'à ces dernières années, figurent les anhydrides.

Ces substances, après avoir donné lieu à l'origine à des discussions brillantes et à des découvertes remarquables, ont été ensuite quelque peu délaissées, et il est facile de relever dans leur histoire des lacunes nombreuses qu'il serait désirable de voir combler.

C'est une très petite portion de ce terrain inconnu que j'ai cherché à explorer.

Mais précisons d'abord la nature de la question.

C'est à Gerhardt que l'on doit la découverte des anhydrides. Les recherches antérieures aux siennes avaient eu pour but d'enlever aux acides proprement dits, $C^4H^3O^3$, HO ou AzO^5, HO, leur équivalent d'eau basique et d'isoler l'acide anhydre, $C^4H^3O^3$ ou AzO^5, dont la combinaison avec l'eau ou avec les oxydes métalliques engendre les acides proprement dits ou leurs sels.

Gerhardt montra que si les acides anhydres ainsi définis ne peuvent être isolés, on peut du moins les obtenir combinés à eux-mêmes et ce sont ces combinaisons qu'il désigna sous le nom d'anhydrides.

On peut représenter ce fait de diverses façons. Comme l'a indiqué Gerhardt, on peut admettre que dans une molécule d'eau,

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

on remplace un des atomes d'hydrogène par un radical d'acide, le radical acétyle, $C^4H^3O^2$, par exemple. On a ainsi un acide :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Si on remplace dans l'eau, non pas un seul atome d'hydrogène, mais les deux, par deux radicaux d'acides semblables, on obtient un anhydride, soit l'anhydride acétique,

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Si les deux radicaux qui remplacent l'hydrogène sont différents l'un de l'autre, on a alors des anhydrides mixtes.

L'anhydride mixte acétique et benzoïque en est un exemple :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

L'anhydride mixte acétique et hypochloreux en est un autre :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2.$$

On peut encore considérer les anhydrides des acides monobasiques comme résultant de l'union de l'acide avec lui-même, H^2O^2 étant éliminé; c'est-à-dire comme engendrés par la réaction générale dont j'ai parlé en commençant.

Dans cet ordre d'idées, la production de l'anhydride acétique peut être représentée par la relation suivante :

$$C^4H^4O^4 + C^4H^4O^4 = C^4H^2O^2(C^4H^4O^4) + H^2O^2.$$

Deux molécules d'acides différents fournissent de même un anhydride mixte, soit l'anhydride mixte acétique et benzoïque.

$$C^4H^4O^4 + C^{14}H^6O^4 = C^4H^2O^2(C^{14}H^6O^4) + H^2O^2.$$

D'autre part, dans la théorie dualistique, l'acide acétique que nous continuerons à prendre pour exemple, $C^4H^3O^3,HO$, résulterait de l'union du groupe $C^4H^3O^3$; avec un équivalent d'eau ce groupe qui

constitue ce que l'on appelait autrefois l'acide anhydre, ne peut être isolé.

Toute réaction tendant à le mettre en liberté le fournit combiné à lui-même, de telle sorte que le produit obtenu répond à la formule

$$C^4H^3O^3, C^4H^3O^3.$$

De même avec deux acides différents on engendre dans les mêmes conditions un anhydride mixte, tel que l'anhydride mixte acétique et benzoïque représenté par la formule suivante

$$C^4H^3O^3, C^{14}H^5O^3.$$

ou encore l'anhydride mixte acétique et hypochloreux

$$C^4H^3O^3, ClO.$$

Ces interprétations diverses d'un même fait conduisent ainsi qu'on l'a vu à considérer chaque molécule d'anhydride ou d'anhydride mixte comme renfermant, moins une molécule d'eau, les éléments de deux molécules d'un même acide ou de deux acides différents.

Cela est conforme aux densités de vapeur trouvées pour les anhydrides, ainsi qu'à toutes les observations; cela éloigne d'ailleurs nettement ce groupe de corps des acides anhydres hypothétiques, auxquels les anciennes théories faisaient jouer un rôle trop considérable.

Ceci rappelé, je vais indiquer la nature des questions étudiées dans cette thèse.

Je me suis proposé d'obtenir les anhydrides des acides acétiques chlorés, ainsi que certains anhydrides mixtes, au moyen de méthodes variées et de comparer leurs propriétés.

Un pareil sujet me faisait espérer la possibilité de résoudre quelques problèmes intéressants.

Pour n'en citer qu'un, supposons qu'il s'agisse de former un anhydride mixte par l'action d'un chlorure acide sur un sel alcalin; le produit sera-t-il le même quel que soit celui des deux acides qui interviendra sous forme de chlorure? Par exemple, dans la préparation de l'anhydride mixte acétique-trichloracétique, on peut faire agir le chlorure de trichloracétyle sur l'acétate de soude,

$$C^4Cl^4O^2 + C^4H^3NaO^4 = C^8Cl^3H^3O^6 + NaCl.$$

ou bien renverser la réaction,

$$C^4H^3ClO^2 + C^4Cl^3NaO^4 = C^8Cl^3H^3O^6 + NaCl.$$

L'expérience se passe-t-elle de même dans les deux cas? Produit-elle un seul et même anhydride ou deux anhydrides différents?

D'ailleurs l'histoire des substances en question ayant été peu faite pour les anhydrides et absolument délaissée pour les anhydrides mixtes, je pensais trouver dans l'étude de ces composés l'intérêt moins important au point de vue théorique mais cependant très réel, qui s'attache toujours à la connaissance de corps inconnus.

Les difficultés très grandes que présentent les recherches effectuées sur les composés en question ne m'ont permis que de fournir des renseignements sur les premiers points. Elles ne m'ont pas empêché de trouver des méthodes de préparation faciles pour ces anhydrides et de décrire ceux d'entre eux qui n'avaient pas encore été obtenus.

L'ordre que j'ai adopté est le suivant.

J'ai fait d'abord l'historique de la question. J'ai résumé ensuite les méthodes dont j'ai fait usage. Enfin j'ai traité successivement des différents anhydrides étudiés.

Quoique l'anhydride acétique rentre dans le titre que j'ai adopté, je ne me suis pas occupé de ce corps qui est bien connu depuis longtemps.

Ce travail a été fait au Laboratoire de chimie organique de l'École supérieure de pharmacie sous la direction de M. le professeur Jungfleisch, que je prie de vouloir bien agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour les excellents conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

HISTORIQUE.

Avant de faire connaître mes recherches et mes résultats, je donnerai des indications sur les travaux des chimistes qui se sont antérieurement occupés de cette question.

Ces travaux sont d'ailleurs fort peu nombreux; deux seulement figurent dans les ouvrages périodiques ou autres.

En 1878 (Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 1er semestre, LXXXVI, p. 337).

M. A. Clermont a obtenu l'anhydride de l'acide trichloracétique en déshydratant cet acide au moyen de l'acide phosphorique anhydre.

MM. Buckney et Thomsen (Berichte der deutschen Chemischen Gesselschaft, 1877, t. X, p. 698), ont obtenu incidemment cet anhydride dans la préparation du chlorure de trichloracétyle. Ils avaient dans ce but fait réagir sur l'acide trichloracétique le protochlorure de phosphore $PhCl^3$. L'anhydride dans ce cas s'est produit par la réaction du chlorure de trichloracétyle sur un excès d'acide.

Les résultats obtenus par ces chimistes n'ont pas été très satisfaisants; les méthodes de préparation employées par eux entraînent la destruction du produit, comme je le montrerai plus loin.

MÉTHODES.

Diverses méthodes ont été employées pour la préparation des anhydrides des acides monobasiques.

Avant Gerhardt, on avait essayé d'enlever aux acides monobasiques leur eau au moyen d'un corps avide de cette substance, l'acide phosphorique anhydre.

Ce procédé qui réussit bien dans la préparation des anhydrides des acides bibasiques, ne donne pas de résultats ou de très mauvais quand on veut l'appliquer pour obtenir les anhydrides des acides monobasiques.

Gerhardt, dans les *Annales de physique et de chimie* (t. XXXVII, p. 311), a fait connaître une excellente méthode de préparation des anhydrides organiques. Elle consiste à faire réagir les chlorures des acides organiques sur les sels alcalins de ces mêmes acides.

L'oxychlorure de phosphore est très avantageux pour la préparation des chlorures aussi bien que des anhydrides des acides monobasiques, suivant qu'on le fait agir en excès ou en quantité faible sur un sel organique, il produit le chlorure ou l'anhydride correspondant.

Si on emploie trois équivalents de sel pour un équivalent d'oxychlorure on obtient le chlorure.

Si au contraire, on prend six équivalents de sel

pour un équivalent d'oxychlorure, le chlorure produit dans la première double décomposition réagit sur une nouvelle proportion de sel organique et on a de l'anhydride.

— J'ai employé les méthodes de Gerhardt pour la préparation des anhydrides des acides acétiques chlorés et des anhydrides mixtes. Je vais montrer maintenant quels sont les inconvénients qu'elles m'ont présentés pour l'obtention des anhydrides en question et expliquer les modifications que j'ai été forcé d'y apporter.

Si on fait réagir directement l'oxychlorure de phosphore sur un chloracétate alcalin, le dichloracétate de potasse par exemple, la réaction est si violente et le dégagement de chaleur est si fort que le sel se charbonne. Le produit distille brusquement, il se dégage de l'acide chlorhydrique, si on analyse le produit ainsi obtenu, on voit que c'est un mélange en proportions variables de chlorure de dichloracétyle et d'oxychlorure de phosphore, une partie du sel ayant été décomposée sous l'influence de la chaleur fournie par la réaction.

Je citerai encore un autre exemple de ces réactions vives.

Si on fait agir le chlorure de trichloracétyle sur l'acétate de soude, il se produit un grand dégagement de chaleur et le liquide obtenu par distillation, traité par l'eau, se sépare en deux parties, l'une soluble dans l'eau et l'autre insoluble.

La partie insoluble est huileuse, je l'ai bien desséchée sur du chlorure de calcium. Son point d'ébullition est compris entre 85° et 90° : ses propriétés rappellent celles des éthylènes chlorés.

J'ai dosé le chlore dans ce corps, il en renfermait 70 pour 100.

Le rendement est trop faible pour que j'aie pu préciser la nature de la substance formée.

Le produit total non traité par l'eau a un point d'ébullition variable, le thermomètre a monté jusqu'à 135° ; en dosant le chlore dans la partie passant vers 130°, j'ai trouvé 41 pour 100 de chlore.

De tout cela il résulte qu'il se forme dans ces conditions un mélange d'un corps très dense, insoluble dans l'eau et renfermant beaucoup de chlore avec un corps peu ou pas chloré. D'ailleurs, j'ai pu reconnaître dans le mélange la présence de l'acide acétique. L'élévation de la température ne permet donc pas d'obtenir l'anhydride mixte acétique et trichloracétique.

Je puis m'en tenir à ces exemples.

— D'ailleurs sans que ces décompositions profondes interviennent pour détruire complètement la substance organique, il suffit qu'un commencement de destruction de la matière mette en liberté de très faibles quantités d'eau pour que celles-ci s'opposent à la production des anhydrides qu'elles détruisent en régénérant les acides correspondants.

Mais il y a plus. La température ne s'élèverait-

elle pas jusqu'à un commencement de décomposition, l'action de la chaleur n'en devrait pas moins être évitée, particulièrement dans le cas des anhydrides mixtes. Gerhardt a montré, en effet, que sous l'influence prolongée de cet agent physique, ces composés se changent en un mélange des deux anhydrides qui correspondent à chacun des acides générateurs.

Dans tous les cas, on doit donc éviter autant que possible l'élévation de la température; et s'il est des dégagements de chaleur dont on ne saurait écarter l'intervention, tels que ceux engendrés par les réactions effectuées, il est nécessaire d'opérer dans des conditions telles que leur action soit amoindrie autant qu'il est possible.

— Guidé par ces observations et ces considérations, j'ai essayé diverses modifications au procédé de Gerhardt.

Au lieu de distiller comme je l'avais fait d'abord à feu nu, j'ai plongé mon ballon dans un bain d'huile que je chauffais graduellement, mais la température dans ce cas s'élevait encore trop ; le résidu de la distillation renfermait du charbon et il y avait destruction plus ou moins complète de l'anhydride. J'ai obtenu un meilleur résultat en absorbant la chaleur dégagée au moyen d'une substance non susceptible d'intervenir dans la réaction.

L'éther agit avantageusement de cette manière ; il absorbe pour s'échauffer la chaleur produite et de

plus, bouillant à basse température, il l'absorbe encore pour se volatiliser. Pour être propre à cet usage, l'éther doit être lavé à plusieurs reprises afin d'enlever l'alcool qu'il contient. On le dessèche ensuite très exactement, toute quantité d'eau qu'il retiendrait décomposant une quantité équivalente d'anhydride : il suffit pour cela de faire digérer l'éther pendant quelques jours sur du chlorure de calcium sec, puis de le distiller sur du sodium après l'avoir laissé pendant quelque temps en contact avec ce corps.

Pour faire la réaction, on délaye le sel dans une quantité d'éther suffisante pour obtenir une bouillie fluide.

On opère dans un ballon qu'on met en communication avec un réfrigérant à reflux; celui-ci èst lui-même mis en relation avec l'atmosphère au moyen d'un tube en U rempli de chlorure de calcium, de façon à dessécher l'air qui viendrait à rentrer dans l'appareil.

Il est indispensable que ce dernier soit exactement desséché dans toutes ses parties.

On fait alors arriver peu à peu, sur le mélange, l'oxychlorure de phosphore ou le chlorure acide qu'il s'agit de faire réagir. A cet effet, ces réactifs ont été placés dans une ampoule à robinet adaptée au col du ballon.

La chaleur dégagée par la réaction fait distiller abondamment l'éther qui se condense au fur et à

mesure dans le réfrigérant et retombe dans le mélange. .

Quand tout le réactif étant ajouté, la réaction s'est calmée, on la termine en plongeant le ballon dans un bain-marie et en laissant réagir une heure ou deux. On se débarrasse ensuite de l'éther, en renversant le réfrigérant et distillant au bain-marie.

Pour obtenir l'anhydride, il reste à soumettre le produit à la distillation; si on opère sous la pression ordinaire et même au bain d'huile, le plus souvent la matière se colore, se charbonne et l'eau engendrée dans la décomposition détruit l'anhydride. On évite cet accident en distillant dans le vide.

— Cette méthode m'a réussi dans la généralité des cas, elle est également bonne pour la préparation des chlorures acides. Ce fait a été fort important pour moi; les chlorures acides jouant dans le cas actuel le rôle de matières premières.

Mais ce point, ne rentrant pas directement dans mon sujet, je donnerai à la fin de cette thèse, sous forme d'appendice, les faits nouveaux que j'ai recueillis sur cet ordre de composés.

— Une difficulté assez sérieuse et que j'ai eu de la peine à surmonter se présente dans la préparation des anhydrides des acides acétiques chlorés et de leurs anhydrides mixtes, quand on suit la méthode générale. Cette difficulté tient à l'altérabilité des sels alcalins des acides acétiques chlorés sous l'influence de la chaleur. Comme la nécessité d'obtenir ces sels

absolument secs est évidente, on conçoit que dans certains cas on se trouve arrêté par l'impossibilité d'enlever complètement l'eau d'hydratation du sel sans le détruire en même temps.

J'aurai à revenir plusieurs fois sur ce point dans le courant de mon travail.

ANHYDRIDE MONOCHLORACÉTIQUE.

$C^8H^4Cl^2O^6$.

Cet anhydride n'a jamais été obtenu ; je n'ai pas été plus heureux que les chimistes qui m'ont précédé, même en appliquant la méthode générale indiquée plus haut. Cela tient à l'altérabilité des monochloracétates sous l'influence de la chaleur.

Le monochloracétate de soude est un des plus altérables.

J'ai constaté qu'à 90° il commence déjà à se colorer; d'ailleurs Heintz a vu qu'à 100° il se transforme en glycolate et en chlorure.

ANHYDRIDE DICHLORACÉTIQUE.

$C^8H^2Cl^4O^6$.

Cet anhydride n'a jamais été préparé jusqu'ici. Avant de le décrire, il me paraît nécessaire de dire quelques mots sur l'acide dichloracétique et les dichloracétates.

Acide dichloracétique. — Je me suis procuré d'abord le dichloracétate de potasse par le procédé de Wallach (Berichte der deutschen Chemischen Gesselschaft, t. VI, p. 114).

On recouvre du cyanure de potassium du commerce d'une couche d'alcool absolu, on dissout du chloral dans une certaine quantité de même alcool et on fait arriver petit à petit cette solution sur le cyanure placé dans un ballon communiquant avec un réfrigérant à reflux.

La réaction commence à froid et est assez vive ; on remarque que le mélange brunit, et il suffit de chauffer très peu de temps au bain-marie pour terminer l'opération dans laquelle il se dégage de grandes quantités d'acide cyanhydrique.

La liqueur ne doit pas être alcaline. On y ajoute de l'eau, elle se sépare en deux couches ; la couche inférieure est l'éther dichloracétique souillé par une matière colorante brune ; on la sépare au moyen d'un entonnoir à robinet.

Après dessiccation du produit, on le rectifie : la plus grande partie passe entre 150 et 170°. Après plusieurs fractionnements, le point d'ébullition se fixe entre 154° et 157°. C'est ce produit qui constitue l'éther dichloracétique.

Le produit qui passe au-dessus de 170° renferme un corps cristallisable qui accompagne constamment à la distillation l'éther dichloracétique. On peut obtenir ce corps très pur par cristallisation dans l'éther

et l'analyse a prouvé que c'est du cyanhydrate de chloral. Il est très difficile de séparer complètement par la distillation l'éther dichloracétique et le cyanhydrate de chloral; après plusieurs distillations fractionnées le produit sent encore l'acide cyanhydrique.

Au lieu d'ajouter de l'eau à la fin de la réaction pour séparer l'éther dichloracétique, il vaut mieux faire passer un fort courant de vapeur d'eau dans la solution alcoolique maintenue au bain-marie. La vapeur d'eau entraîne ainsi l'éther qui se dépose en partie au fond du vase et qui reste en partie dissous dans la liqueur alcoolique distillée. On achève la séparation de l'éther en ajoutant une quantité d'eau suffisante à cette dernière liqueur.

MM. Cech et Schwebel (Berichte, t. X, p. 477) ont prétendu que le procédé de Wallach donnait de mauvais résultats et qu'on n'obtenait avec 100 gr. d'hydrate de chloral et 50 grammes de cyanure de potassium du commerce, (telles sont les proportions données par M. Wallach) 20 grammes d'éther dichloracétique au lieu de 70 grammes, rendement indiqué par l'auteur du procédé. La quantité d'éther obtenu varie avec la pureté du cyanure employé : plus ce dernier renferme d'alcali, moins on a de rendement ; l'alcali libre détruisant le produit.

J'ai fait plusieurs opérations en employant 100 gr. d'hydrate de chloral et 50 grammes de bon cyanure du commerce, et je n'ai jamais pu obtenir le rendement donné par M. Wallach.

Je n'ai eu au maximum que 40 grammes d'éther impur.

De plus, comme l'ont fait remarquer MM. Cech et Schwebel, mes solutions ont constamment bruni, leur couleur est devenue de plus en plus foncée à mesure que la réaction s'avançait.

J'ai fait varier la quantité de cyanure, je n'en ai pris que 40 grammes pour 100 grammes de chloral, j'ai obtenu un peu plus d'éther, mais je n'ai jamais pu dépasser 45 grammes.

Afin d'éviter l'action d'un excès de cyanure de potassium sur le mélange, j'ai placé ce sel en morceaux dans un appareil à déplacement de M. Damoiseau et j'ai fait arriver sur ce cyanure le liquide provenant de la condensation des vapeurs fournies par le mélange bouillant d'alcool et de chloral.

La réaction s'est faite plus lentement, le cyanure s'est presque entièrement dissous; mais le rendement en éther a été mauvais; je n'en ai obtenu que 20 à 25 grammes pour 100 grammes d'hydrate de chloral.

Le dichloracétate de potasse se prépare par saponification de l'éther dichloracétique au moyen de la potasse alcoolique.

La saponification terminée, on soumet le tout à la distillation et on a comme résidu une masse de dichloracétate qu'on essore à la trompe.

Le second procédé de M. Wallach pour la préparation du même sel m'a donné de très bons résultats et c'est celui-là que j'ai adopté.

Il consiste à faire réagir le ferrocyanure de potassium sur le chloral en présence de l'eau.

Les proportions sont les suivantes :

Ferrocyanure de potassium	84 gr.
Hydrate de chloral.	50 gr.
Eau	250 gr.

On place le tout dans un ballon que l'on met en communication avec un réfrigérant à reflux. On fait bouillir pendant une heure ou deux, il se dégage beaucoup d'acide cyanhydrique. Quand le précipité verdâtre et volumineux qui se forme, détermine des soubresauts dangereux pour l'appareil, on le sépare par filtration et on chauffe de nouveau le liquide. On répète ces opérations deux ou trois fois. La réaction est terminée, quand, par l'ébullition, il ne se forme plus de précipité.

La liqueur claire évaporée au bain-marie, donne un résidu composé de dichloracétate et de chlorure de potassium.

On traite ce résidu par de l'alcool bouillant qui dissout le dichloracétate; on décante rapidement. Le dichloracétate cristallise en grande partie par le refroidissement.

Au bout de plusieurs traitements à l'alcool, la masse est entièrement épuisée; on essore le sel au moyen de la trompe, et on distille la liqueur ainsi séparée pour obtenir tout le dichloracétate.

On obtient une quantité de dichloracétate équiva-

lente environ à la moitié du poids d'hydrate de chloral employé.

Le dichloracétate de potasse se décompose facilement sous l'influence de la chaleur : à 150°, il se colore et perd beaucoup de son poids ; à 180°, il est entièrement décomposé.

Je l'ai obtenu absolument sec en le chauffant à 100° dans une étuve de Wiesnegg jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids.

J'y ai dosé ensuite la potasse et le chlore, le dichloracétate de potasse anhydre a pour formule $C^4HKCl^2O^4$ son équivalent est 167.

Analyses.

I	0gr,50 ont donné	0gr,263 de $KO.SO^3$.	
II	0 ,50	»	0 ,260 »
III	0 ,50	»	0 ,827 de AgCl.
IV	0 ,50	»	0 ,830 »

Ces résultats peuvent être traduits de la manière suivante :

	$C^4HKCl^2O^4$	I	II	III	IV
C. . .	14,37	»	»	»	»
H. . .	0,60	»	»	»	»
K. . .	23,33	23,40	23,30	»	»
Cl. . .	42,54	»	»	42,16	42,32
O. . .	19,16	»	»	»	»
	100,00				

Quant au chlorure de dichloracétyle, on verra à la fin de la thèse les observations que j'ai recueillies sur ce corps.

Préparation de l'anhydride. — La première méthode de préparation de l'anhydride dichloracétique qui consiste à faire réagir le chlorure de dichloracétyle sur le dichloracétate de potasse, m'a bien réussi.

J'ai opéré en présence de l'éther en ayant soin de ne faire arriver que peu à peu le chlorure de dichloracétyle dans le mélange.

Le second procédé, c'est-à-dire l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le dichloracétate de potasse, m'a donné un moins bon rendement. Cela tient à ce que le poids du sel employé est très grand relativement à celui de l'oxychlorure de phosphore. Il faut en effet, pour 1 gramme de dichloracétate, employer seulement 0,155 d'oxychlorure de phosphore PCl^3O^2. Dans ces conditions, il reste toujours une certaine quantité de sel qui n'est pas attaquée par le réactif, même en présence de l'éther.

On isole le produit en distillant dans le vide.

L'anhydride ainsi préparé n'est pas entièrement pur, il retient un peu de chlorure de dichloracétyle résultant de la réaction incomplète; il suffit, pour l'en débarrasser, de le rectifier dans le vide au bain d'huile sur un peu de dichloracétate.

Analyses.

I	$0^{gr},435$ du corps ont donné	$1^{gr},012$ d'AgCl.	
II	0 ,319 » »	0 ,742 »	
III	0 ,241 » »	0 ,1765 de C^2O^4	et 0,355 de H^2O^2.
IV	0 ,815 » »	0 ,586 de C^2O^4	et 0,101 de H^2O^2.

Ces résultats peuvent être traduits de la manière suivante :

	$C^8H^2Cl^4O^6$	I	II	III	IV
C. . .	20, »	»	»	19,97	19,59
H. . .	0,833	»	»	1,63	1,37
Cl. . .	59,167	59,31	59,20	»	»
O. . .	20, »	»	»	»	»
	100,000				

Propriétés. — L'anhydride dichloracétique est un liquide incolore, peu mobile, son odeur est beaucoup moins vive que celle de l'acide dichloracétique. J'ai déterminé sa densité à la température de 24° :

Poids du flacon vide	4gr.935
— plein d'eau. . .	5 ,918
— plein d'anhydride.	7 ,053

Ces chiffres conduisent à la densité 1,574.

Sous la pression de 0m,11 de mercure, l'anhydride dichloracétique bout vers 130°; il distille ainsi sans altération. Sous la pression ordinaire, ce composé s'altère rapidement vers la température de 214-216° à laquelle il entre en ébullition ; dans ces conditions et surtout si on prolonge l'action de la chaleur en répétant les distillations, il se détruit en donnant un résidu de charbon et en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique ; de l'acide dichloracétique régénéré cristallise dans le réfrigérant à la fin de la distillation.

L'anhydride dichloracétique est très caustique ; il désorganise rapidement la peau et occasionne des brûlures douloureuses. Cètte propriété lui est commune avec tous les autres anhydrides dont il sera question plus loin.

Réactions. — Versé dans l'eau, il tombe au fond et s'y dissout très difficilement à froid. A chaud il se dissout immédiatement. Dans les deux cas il donne de l'acide dichloracétique et une petite quantité d'acide chlorhydrique provenant des traces de chlorure de dichloracétyle qu'on n'a pas réussi à séparer complétement.

Afin de me rendre compte de l'importance de cette impureté, j'ai dosé cet acide chlorhdrique en opérant sur $0^{gr},445$ d'anhydride. J'ai obtenu seulement $0^{gr},020$ d'AgCl. Ce résultat correspond à un mélange contenant 1,46 pour 100 de chlorure acide.

ANHYDRIDE TRICHLORACÉTIQUE.

$C^8Cl^6O^6$.

Historique. — Ce qui a été publié antérieurement sur ce composé est assez court pour que je croie devoir le reproduire.

Les observations de M. A. Clermont (*Comptes-Rendus*, 1er semestre 1878, p. 337), ont été rapportées par lui ainsi qu'il suit :

« J'ai soumis tour à tour l'acide trichloracétique

« à l'action de l'acide phosphorique anhydre et à celle
« du chlorure de trichloracétyle, encouragé dans cette
« voie par le succès obtenu par M. Berthelot dans
« son élégante préparation de l'acide azotique anhy-
« dre.

« J'ai pu obtenir ainsi un liquide d'une odeur fai-
« ble, très avide d'eau, bouillant à 223°, c'est l'acide
« trichloracétique anhydre. »

MM. Buckney et Thomson (*Berichte der deutschen Chemischen Gesellchaft*, t. X, p. 698), ont obtenu avant M. Clermont, mais incidemment, cet anhydride.

Ils avaient préparé du chlorure de trichloracétyle en faisant réagir le protochlorure de phosphore sur l'acide trichloracétique.

En soumettant ce chlorure de trichloracétyle à la rectification, ils ont séparé un liquide bouillant à une température très élevée 223° d'après eux. Ce liquide n'était autre chose que l'anhydride trichloracétique, ce qui leur a été prouvé par plusieurs analyses. Ils n'ont obtenu de cette façon que des quantités très faibles de ce corps.

L'anhydride dans ce cas s'est formé dans une réaction secondaire ; le chlorure de trichloracétyle ayant réagi sur l'acide trichloracétique en excès.

$$C^4HCl^3O^4 + C^4Cl^4O^2 = C^8Cl^6O^6 + HCl.$$

Les auteurs reconnaissent eux-mêmes la faiblesse du rendement qu'ils ont obtenu. On verra plus loin qu'il n'en pouvait être autrement, étant donnée l'ac-

tion qu'exerce la chaleur sur cet anhydride. J'ajoute que leur produit ne pouvait être parfaitement pur.

Acide trichloracétique. — Je me suis servi pour la préparation de cet anhydride de chlorure de trichloracétyle et de trichloracétate de soude.

Pour ce qui concerne le chlorure de trichloracétyle, je renvoie à la fin de ce travail.

L'acide trichloracétique s'obtient facilement par le procédé de M. Kolbe, modifié par M. A. Clermont, c'est-à-dire en oxydant le chloral hydraté par l'acide azotique fumant. (Voir *Comptes-Rendus*, 1871, t. LXXIII, p. 113 et 501 ; 1872, t. LXXIV, p. 942 et 1191 ; 1873, t. LXXVI, p. 774 ; 1876, t. LXXXI, p. 1270).

Le sel de soude se prépare, d'après le même chimiste, en ajoutant à une solution de bicarbonate de soude de l'acide trichloracétique jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction franchement acide. On obtient par évaporation très lente des cristaux dont l'aspect rappelle ceux de l'acétate de soude; leur composition est représentée par la formule $C^4Cl^3O^3,NaO+6HO$.

J'ai dû chercher à enlever à ce sel ses six équivalents d'eau sans le décomposer.

Pour avoir le moins possible de liquide à évaporer, j'ai fait fondre l'acide trichloracétique au bain-marie et j'y ai ajouté par petites portions la quantité de bicarbonate de soude que le calcul indique comme nécessaire pour le saturer.

Il faut 51 grammes de bicarbonate pour 100 gr.

d'acide. J'ai ajouté un peu d'eau à la masse, qui s'était trop fortement épaissie, de manière à former une solution sirupeuse. J'ai assuré ainsi la réaction complète des deux corps. La liqueur neutre au papier de tournesol a été évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique bouilli. Elle n'a pas tardé à cristalliser en masse. La dessiccation étant dès lors superficielle, il a été nécessaire de renouveler de temps en temps la surface pour avoir un sel complètement effleuri.

Je l'ai alors pulvérisé et étendu en couches minces sur des assiettes que j'ai placées dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Je ne suis pas arrivé à le dessécher entièrement dans ces conditions. En dosant le chlore et la soude dans le sel laissé dans le vide jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, j'ai trouvé les résultats suivants :

Analyses.

I 0gr,24 ont donné 0gr,087 de NaO,SO^3.
II 0, 24 — 0, 520 de AgCl.

Ces résultats peuvent être traduits de la manière suivante :

	$C^4Cl^3NaO^4$	I	II
C.	12,95	»	»
Cl.	57,40	»	54,75
Na.	12,40	11,70	»
O.	17,25	»	»
	100,00		

Le trichloracétate, comme le dichloracétate, se décompose facilement sous l'influence de la chaleur. J'ai observé que lorsqu'on le chauffe à 150° à l'étuve à huile, il s'altère peu à peu et perd près de la moitié de son poids. A 200° il est complétement détruit. Il est donc indispensable d'opérer à des températures inférieures à 150°. J'ai réussi à l'obtenir sec, en le maintenant à la température de 110°, dans l'étuve de Wiesnegg. Au bout de deux à trois jours il ne perdait plus de son poids. Les analyses suivantes montrent que dans ces conditions, il a perdu toute son eau de cristallisation.

Analyses.

I 0gr,30 ont donné 0gr,266 d'AgCl.
II 0, 50 — 0, 195 NaO,SO^3.

	$C^4Cl^3NaO^4$	I	II
C. . .	12,95 . .	» . . .	»
Cl. . .	57,40 . .	58,00 . .	»
Na. . .	12,40 . .	» . .	12,44
O. . .	17,25 . .	» . .	»
	100,00		

Préparation de l'anhydride. — J'ai préparé l'anhydride trichloracétique en faisant agir le chlorure de trichloracétyle sur le trichloracétate de soude en présence de l'éther.

La réaction peut se formuler ainsi :

$$C^4Cl^4O^2 + C^4Cl^3NaO^4 = C^8Cl^6O^6 + NaCl.$$

La réaction ne présente aucune difficulté particulière. L'anhydride trichloracétique ayant distillé une

première fois, pour l'avoir tout à fait pur, il suffit de le rectifier au bain d'huile dans le vide, sur une petite quantité de trichloracétate de soude. Le rendement est bon; j'ai obtenu un poids d'anhydride égal à celui du chlorure acide employé.

J'ai cherché à préparer le même anhydride, suivant l'indication donnée par M. A. Clermont (*Bulletin de la Société clinique*, t. 30, p. 505), en déshydratant l'acide trichloracétique au moyen de l'acide phosphorique anhydre. Je n'ai obtenu que d'assez mauvais résultats; il y a production de charbon et destruction d'une grande partie de l'anhydride. D'ailleurs on verra plus loin qu'en distillant ce corps à feu nu, il se décompose.

Analyses.

I $0^{gr},753$ ont donné $0^{gr},428$ de C^2O^4 et $0^{gr},0135$ de H^2O^2.
II 0 ,360 — 0 ,973 d'AgCl.
III 0 ,257 — 0 ,657 —

	$C^8Cl^6O^6$	I	II	III
C. .	15,53	15,48	»	»
Cl. .	68,93	»	68,90	68,87
O. .	15,54	»	»	»
H. .	0,00	0,19	»	»
	100,00			

Propriétés. — L'anhydride trichloracétique est un liquide peu mobile. Son odeur est faible, moins vive que celle de l'acide trichloracétique.

Il bout à 140°, sous la pression de $0^m,11$ de mer-

de mercure sans s'altérer ; à la pression ordinaire il bout entre 222° et 224°. A cette température, il commence à se colorer et si on l'y maintient pendant un certain temps il se décompose, avec production de vapeurs chlorhydriques et de charbon : il y a régénération d'acide trichloracétique.

Cette décomposition sous l'influence prolongée de la chaleur explique, comme je l'ai dit plus haut, le faible rendement qu'ont obtenu MM. Buckney et Thomsen.

J'ai pris sa densité à la température de 20°.

Poids du flacon vide	4gr,935
— plein d'eau	5 ,918
— plein d'anhydride . .	7 ,288

La densité trouvée est 1.6908.

L'anhydride trichloracétique est très caustique.

Versé dans de l'eau froide, il tombe au fond et ne se dissout que très-lentement; à chaud il se dissout facilement.

ANHYDRIDE MIXTE ACÉTIQUE-MONOCHLORACÉTIQUE.

$C^8H^5ClO^6$.

Préparation. — Cet anhydride qui n'avait pas été préparé jusqu'ici, s'obtient en faisant réagir le chlorure de monochloracétyle, $C^4H^2Cl^2O^2$, sur l'acétate de soude en présence de l'éther :

$$C^4H^2Cl^2O^2 + C^4H^3NaO^4 = C^8H^5ClO^6 + NaCl.$$

La réaction dans ce cas est très énergique, dès que le chlorure de monochloracétyle arrive en contact avec le sel, il y a un grand dégagement de chaleur, l'éther entre en ébullition ; il faut avoir soin de ne faire arriver le chlorure dans le mélange que par petites portions.

Par distillation, on obtient un liquide qu'on rectifie de même dans le vide, au bain d'huile.

Analyses.

I	0gr,443 du corps	ont donné	0gr,461	d'AgCl.
II	0 ,356	— —	0 ,360	d'AgCl.
III	0 ,410	— —	0 ,492	de C^2O^4 et 0,1285 de H^2O^2.

	$C^8H^5ClO^6$	I	II	III
C.	35,17	»	»	32,72
H.	3,66	»	»	3,61
Cl.	26,00	26,11	26,51	»
O.	35,17	»	»	»
	100,00			

On voit d'après ces analyses que le produit contient moins de carbone que la théorie ne l'indique. Pour le purifier je l'ai rectifié de nouveau dans le vide. Je l'ai séparé en 3 parties.

J'ai remarqué qu'à la fin de la distillation il y avait dans mon réfrigérant quelques cristaux d'acide monochloracétique.

L'analyse de la 2e portion du produit fractionné m'a donné des résultats encore moins bons que les

5

précédents. La décomposition s'était encore accentuée pendant la rectification.

Propriétés. — Cet anhydride est liquide et incolore. Il bout à 120° dans le vide sous la pression de 0m,11 de mercure et à la pression ordinaire entre 168° et 170°.

Il est comme tous ses congénères très-altérable, il se décompose sous l'influence de la chaleur, en donnant naissance aux deux anhydrides dérivés des acides générateurs.

J'ai mesuré sa densité à 20° ; j'ai trouvé 1,201 :

Poids du flacon vide.	8gr,180
— plein d'eau . . .	10, 307
— plein d'anhydride .	10, 735

Il est très caustique. L'eau froide ne le dissout que lentement.

ANHYDRIDE ACÉTIQUE-DICHLORACÉTIQUE.

$C^8H^4Cl^2O^6$.

Préparation. — Il se prépare en faisant réagir le chlorure de dichloracétyle sur l'acétate de soude en présence de l'éther.

La réaction se formule de la façon suivante :

$$C^4HCl^3O^2 + C^4H^3NaO^4 = C^8H^4Cl^2O^6 + NaCl.$$

La réaction est aussi vive que dans la préparation de l'anhydride acétique-monochloracétique. Toute-

fois, dans le cas actuel, j'ai obtenu un produit plus pur, les analyses que j'en ai faites m'ont donné des résultats satisfaisants.

J'ai comme toujours rectifié cet anhydride dans le vide.

Analyses.

I $0^{gr},445$ du corps ont donné $0^{gr},714$ d'AgCl.
II 0 ,184 — 0 ,294 d'AgCl.
III 0 ,342 — 0 ,349 de C^2O^4 et 0,077 de H^2O^2.

	$C^8H^4Cl^2O^6$	I	II	III
C. . .	28,07 . .	» . .	» . .	27,87
H. . .	2,36 . .	» . .	» . .	2,48
Cl. . .	41,50 . .	40,80 . .	40,67 . .	»
O. . .	28,07 . .	» . .	» . .	»
	100,00			

Propriétés. — L'anhydride acétique-dichloracétique est un liquide mobile et incolore. Il bout entre 125° et 130° sous la pression de $0^m,11$ de mercure, entre 174° et 176° sous la pression ordinaire. Dans ce dernier cas, il se colore et s'altère.

L'action de la chaleur sur cet anhydride est, en effet, la même que sur les anhydrides précédemment étudiés.

Il ne se dissout que lentement dans l'eau froide, à chaud la dissolution est assez rapide.

Son odeur est peu prononcée. Il désorganise la peau.

J'ai pris sa densité à la température de 21°.

Poids du flacon vide	. . . . . .	4gr,935
—	plein d'eau. . . .	5 ,918
—	plein d'anhydride. .	6 ,728

La densité est donc 1,408.

ANHYDRIDE ACÉTIQUE-TRICHLORACÉTIQUE.

$C^8H^3Cl^3O^6$.

Préparation. — J'ai essayé de le préparer en faisant réagir le chlorure de trichloracétyle sur l'acétate de soude.

$$C^4Cl^4O^2 + C^4H^3NaO^4 = C^8H^3Cl^3O^6 + NaCl.$$

Dans ce cas particulier, tout en employant les précautions déjà indiquées, j'ai obtenu un très mauvais résultat.

Il est vrai que la réaction a été beaucoup plus énergique que d'ordinaire.

Le produit distillé puis rectifié dans le vide, bouillait vers 90°, sous la pression de 11 centimètres de mercure. Il ne présentait nullement la composition de l'anhydride acétique-trichloracétique. Sa teneur en carbone atteignait 44 0/0 au lieu de 23,35. J'ai répété plusieurs fois la même expérience en variant les conditions et j'ai toujours obtenu des résultats aussi peu satisfaisants.

J'ai été plus heureux en renversant la réaction, c'est-à-dire, en faisant réagir le chlorure acétique

sur le trichloracétate de soude délayé dans l'éther.

L'action est beaucoup moins vive que dans le cas précédent.

C'est là un fait qui présente un certain intérêt. Si l'action du chlorure de trichloracétyle sur l'acétate de soude n'est pas la même que celle du chlorure d'acétyle sur la trichloracétate, il est permis de se demander s'il n'y a pas là un argument en faveur de cette opinion que les deux radicaux d'acide ne jouent pas un rôle identique dans l'anhydride. Je regrette que le temps ne me permette pas de poursuivre mes expériences dans cette direction.

Quoi qu'il en soit, le produit de la seconde réaction m'a fourni à l'analyse des résultats conformes à la théorie.

Analyses.

I $0^{gr},489$ ont donné $1^{gr},010$ d'AgCl.
II 0 ,357 — 0 ,720 —
III 0 ,2255 — 0 ,184 de C^2O^4 et 0,033 de H^2O^2.

	$C^8H^3Cl^3O^6$	I	II	III
C.	23,35	»	»	22,25
H.	1,46	»	»	1,62
Cl.	51,84	52,55	52,35	»
O.	23,35	»	»	»
	100,00			

Propriétés. — L'anhydride acétique-trichloracétique est un liquide incolore et légèrement huileux.

Il bout à 130° sous la pression de 11 centimètres

de mercure et à 182° sous la pression ordinaire. Dans ce dernier cas, il se colore et se détruit.

Comme tous les anhydrides précédemment décrits il ne se dissout que difficilement dans l'eau froide. Il tombe au fond de l'eau; par agitation il se réduit en petites gouttelettes et finit par se dissoudre; à chaud il se dissout plus vite.

Il est très caustique.

J'ai pris sa densité à 20° :

Poids du flacon vide	. . . . . .	$8^{gr},180$
—	plein d'eau. . . .	10 ,307
—	plein d'anhydride. .	11 ,435

Ces chiffres conduisent à une densité égale à 1,530.

ANHYDRIDE MONOCHLORACÉTIQUE-DICHLORACÉTIQUE.

$C^8H^3Cl^3O^6$.

J'ai cherché à préparer cet anhydride en faisant réagir le chlorure de monochloracétyle sur le dichloracétate de potasse en présence de l'éther :

$$C^4H^2Cl^2O^2 + C^4HKCl^2O^4 = C^8H^3Cl^3O^6 + KCl.$$

La réaction est infiniment moins énergique que celle des chlorures acétiques chlorés sur l'acétate de soude. Elle l'est même tellement peu que je n'ai obtenu en réalité que des mélanges d'anhydride mixte et de chlorure de monochloracétyle. En chauffant en vase clos à 100° pendant 24 heures je n'ai pu la parfaire; à 150°, au bain d'huile, dans un ballon

muni d'un réfrigérant à reflux, la réaction n'a pas encore été complète.

Bien que le produit obtenu ne soit pas un corps parfaitement pur, je crois devoir rapporter ses propriétés.

Il bout de 125° à 130° sous la pression de $0^{m},11$ timètres de mercure, et sous la pression ordinaire il bout vers 200°. A cette température il se colore et commence déjà à se décomposer.

J'ai pris sa densité à 20° :

Poids du flacon vide		$8^{gr},180$
—	plein d'eau. . . .	10 ,307
—	plein d'anhydride. .	11 ,470

Sa densité est donc égale à 1,546.

ANHYDRIDE DICHLORACÉTIQUE-TRICHLORACÉTIQUE.

$C^8HCl^5O^6$.

Je dois faire pour ce composé les mêmes remarques que pour le précédent.

En effet, en cherchant à préparer l'anhydride dichloracétique-trichloracétique par l'action du chlorure de trichloracétyle sur le dichloracétate de potasse, j'ai toujours obtenu un produit donnant à l'analyse une trop forte proportion de chlore et une trop faible quantité de carbone, c'est-à-dire un produit contenant un excès de chlorure de trichloracétyle. L'action de la chaleur sur les composés de ce genre s'opposant à leur purification par des distilla-

tions trop répétées, il ne m'a pas été possible de préparer l'anhydride mixte en question à l'état de pureté.

Je dirai cependant que le liquide huileux résultant de la réaction bout entre 140° et 142° sous la pression de $0^{m},11$ de mercure, et sous la pression ordinaire entre 208° et 210°.

Il absorbe l'humidité de l'air avec une grande rapidité.

Pour peu qu'on laisse le flacon qui le renferme débouché un instant, il se forme au sein du liquide des cristaux quelquefois volumineux.

L'anhydride dichloracétique-trichloracétique est peu mobile, il ne se dissout que très difficilement dans l'eau froide. Si on le fait bouillir avec l'eau il se dissout rapidement.

Sa densité a été prise à la température de 24°.

Poids du flacon vide	$4^{gr},935$
— plein d'eau. . . .	5 ,918
— plein d'anhydride. .	7 ,183

Ce qui conduit à la densité 1,638.

APPENDICE.

CHLORURES ACIDES.

La méthode que je viens de décrire pour la préparation des anhydrides et des anhydrides mixtes des acides acétiques chlorés est également bonne pour la préparation des chlorures acides correspondants.

Chlorure de monochloracétyle. — Je n'ai pu cependant préparer par cette méthode le chlorure acide qui forme le 1er terme de la série. Cela tient à ce qu'on ne peut dessécher entièrement les monochloracétates alcalins sans les décomposer. Je ne doute pas malgré cet insuccès, qu'en se procurant un monochloracétate métallique anhydride, elle ne soit applicable.

Chlorure de dichloracétyle. — J'ai préparé de cette façon le chlorure de dichloracétyle.

$$C^4HCl^3O^2.$$

Ce composé encore peu connu, avait été déjà obtenu en Allemagne par MM. Otto et Beckhurst.

Ils avaient fait agir le protochlorure de phosphore sur l'acide dichloracétique. On obtient ainsi du chlorure de dichloracétyle et de l'acide phosphoreux comme résidu.

6

Ce mode de préparation ne donne pas de bons rendements. Il est facile, il est vrai, de séparer le chlorure de l'acide phosphoreux, mais pendant la distillation le contenu de la cornue devient de plus en plus visqueux; vers la fin la distillation devenant difficile, il faut chauffer trop fort, on perd ainsi une certaine quantité de produit.

En faisant réagir sur trois équivalents de dichloracétate de potasse bien sec et délayé dans l'éther, un équivalent d'oxychlorure de phosphore et en opérant comme je viens de l'indiquer, on obtient très facilement le chlorure de dichloracétyle.

Ce corps bout à 109° sous la pression ordinaire. Sa densité à 18° est de 1,544.

Chlorure de trichloracétyle. — J'ai employé le même procédé pour la préparation du chlorure de trichloracétyle, il m'a également bien réussi. J'ai trouvé les propriétés de ce corps conformes à ce qui a été dit antérieurement.

CONCLUSIONS.

J'ai préparé l'anhydride dichloracétique, qui n'avait pas été obtenu jusqu'à présent :

1° Par l'action du chlorure de dichloracétyle sur le dichloracétate de potasse ;

2° Par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le dichloracétate de potasse.

J'ai réussi à obtenir l'anhydride trichloracétique en assez grande quantité en faisant réagir le chlorure de trichloracétyle sur le trichloracétate de soude.

Cet anhydridre n'avait été préparé jusqu'à présent que par des procédés qui ne donnaient qu'un faible rendement. Enfin, en suivant toujours la même méthode, je suis arrivé à préparer les anhydridres mixtes suivants :

Anhydride acétique-monochloracétique.
— acétique-dichloracétique.
— acétique-trichloracétique.

VU BON A IMPRIMER :
Le Président de la thèse,
JUNGFLEISCH.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

Paris. — Imp. F. Pichon, 30, rue de l'Arbalète, et 24, rue Soufflot.





